

# Remoção de níquel(II) de soluções aquosas pela biomassa *Sargassum filipendula* em múltiplos ciclos de sorção-dessorção

Araceli Aparecida Seolatto<sup>1\*</sup>, Maurício Melo Câmara<sup>1</sup>, Célia Regina Tavares<sup>1</sup>, Eneida Sala Cossich<sup>1</sup> e Edson Antonio da Silva<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900, Maringá, Paraná, Brasil. <sup>2</sup>Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil. \*Autor para correspondência. E-mail: araceliseolatto@yahoo.com.br

**RESUMO.** Foi estudado o desempenho da alga marinha *Sargassum filipendula* na remoção de níquel de uma solução de concentração de 50 mg L<sup>-1</sup> em pH 3,5, em colunas de leito fixo que operam em ciclos de adsorção/dessorção. Foram testados dois sistemas de eluição; o primeiro operou com a passagem direta e o segundo com a recirculação do eluente. Em seguida, foram realizados dez ciclos consecutivos de sorção-dessorção em duas colunas de leito fixo, uma regenerada com o eluente H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1 M) e outra com MgSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 3), em sistema de recirculação do eluente. As etapas de sorção e dessorção foram realizadas em 30 e 2h, respectivamente, representando 20 dias de uso contínuo da biomassa. Foi observada alta quantidade recuperada de níquel nas etapas de eluição (aproximadamente 95%). Ao final do décimo ciclo, verificou-se que a alga *Sargassum filipendula* continuava apresentando valores elevados da capacidade de remoção de níquel da solução, mostrando-se como alternativa eficiente de tratamento de águas residuárias contendo metais. A regeneração da biomassa apresentou baixo custo, além de ter facilitado o processo de tratamento que dispensou trocas sucessivas da biomassa.

**Palavra-chave:** regeneração de biossorvente, remoção de níquel, biomassa.

**ABSTRACT. Removal of nickel (II) from aqueous solutions by *Sargassum filipendula* biomass in multiple cycles of sorption-desorption.** The behavior of seaweed *Sargassum filipendula* during a removal of nickel from a 50 mg L<sup>-1</sup> aqueous solution at pH 3.5 in fixed-bed columns operating in adsorption/desorption cycles was studied. Two elution systems were tested: the first one operating with the direct passage of eluant, and the second one with the solution recycle. Then, ten consecutive sorption-desorption cycles were investigated in two packed-bed columns; the first column was regenerated with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.1 M), and the second one with MgSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3.5% in pH 3) in an eluant recycle system. The sorption and desorption stages were carried out for about 30 and 2h, respectively, representing 20 days of continuous use of the biomass. A high quantity of recovered nickel was observed in the elution stages (approximately 97%). After 10 cycles, it was verified that the *Sargassum filipendula* biomass continued to accomplish elevated levels of nickel removal from the solution, proving to be an efficient alternative treatment for wastewaters containing metals. The biomass is easily found and the regeneration presented low cost, in addition to having facilitated the treatment process by not requiring successive biomass changes.

**Key words:** biosorbent regeneration, nickel elution, biomass.

## Introdução

A contaminação por metais pesados vem causando ameaça séria para o ecossistema terrestre. Em 1978, a Usepa - United States Environmental Protection Agency - divulgou uma lista de contaminantes orgânicos e inorgânicos, encontrados em águas residuárias, que constituem sérios perigos à saúde. Os 13 metais constantes dessa lista são: antimônio, arsênio, berílio, cádmio, cromo, cobre, ferro, mercúrio, níquel, selênio, prata, tálio e zinco. Estes metais são

utilizados em uma variedade de processos industriais.

Além disso, as indústrias tiveram que se adequar à maior severidade da legislação ambiental. O setor de galvanoplastia, em particular, apresenta custo significativo no processo industrial pelas grandes quantidades de banhos de eletrodeposição de metais. Esse tipo de indústria gera um dos mais complicados tipos de efluentes, tanto pela alta carga a ser tratada como pelo grande volume de lodo gerado nos processos de tratamento.

Dessa forma, diversas tecnologias têm sido estudadas no tratamento dos efluentes e na reciclagem das águas de enxágues geradas na galvanoplastia. Além de amenizar o importante problema ambiental, tais tecnologias visam possibilitar a recuperação da matéria-prima e diminuir o custo no consumo de água.

A biossorção é a captação passiva de íons metálicos de materiais biológicos e é uma tecnologia que vem emergindo na remoção de íons metálicos de soluções contaminadas. É de grande importância, uma vez que apresenta baixo custo de operação, alta eficiência e possível regeneração do biossorvente (VIJAYARAGHAVAN; PRABU, 2006). Dentre os diversos tipos de biossorventes, a alga marinha apresenta-se como material bastante promissor, uma vez que se encontra em grande quantidade nos oceanos e é renovável. Segundo Lodeiro et al. (2006), as colunas de leito fixo são uma das configurações mais eficientes para processos contínuos de remoção de metais pesados, permitindo melhor aproveitamento do biossorvente.

A aplicação, em escala industrial do processo de biossorção, requer investigações quanto à viabilidade da regeneração (dessorção) do mesmo, pois, dessa forma, é possível operar as colunas de leito fixo em ciclos (adsorção/dessorção), utilizando diversas soluções eluentes (sais, ácidos; bases). A reutilização do adsorvente é de importância crucial em aplicações industriais, na remoção de metais pesados em efluentes. Portanto, são de fundamental importância estudos para a comparação do desempenho do biossorvente regenerado com o biossorvente original (ZHAO et al., 1999).

Diversos estudos têm sido realizados com inúmeras espécies de algas na biossorção de metais pesados, no entanto, o processo de dessorção tem sido pouco estudado. Na dessorção, obtém-se uma solução concentrada do metal, e para se obter a recuperação dos metais extraídos da fase líquida, é necessário que se efetue a retirada deste do material biossorvente, para possibilitar sua utilização em outro ciclo de biossorção (VOLESKY, 2001).

A dessorção de metais pesados de biossorventes pode ser alcançada utilizando vários agentes eluentes. Entretanto, estes eluentes interagem diferentemente com a biomassa carregada de metal, resultando em diferentes porcentagens de recuperação (SUHASINIA et al., 1999).

Este trabalho tem por objetivo estudar o comportamento da alga marinha *Sargassum filipendula*

em dez ciclos de sorção-dessorção, no tratamento de efluentes sintéticos de níquel, a fim de melhorar a qualidade da água para que esta seja reutilizada em processos subsequentes dentro da indústria ou devolvida ao ambiente dentro dos limites estabelecidos pela legislação vigente.

## Material e métodos

### Biomassa

A alga marinha *Sargassum filipendula* foi lavada com água deionizada e seca a 50°C por 12h. A alga seca utilizada nos experimentos foi triturada em liquidificador doméstico, moída e separada por meio de peneiras da série Tyler. A fração de algas correspondente a um diâmetro médio de 2,2 mm foi utilizada nos experimentos.

### Adsorção em coluna de leito fixo

A avaliação do potencial de reuso da biomassa em diversos ciclos biossorção/dessorção foi realizada em sistema contínuo, em uma coluna de leito fixo. Os ensaios foram realizados em uma coluna de aço inoxidável, encamisada, com 2,8 cm de diâmetro interno e 50 cm de altura. A representação do módulo experimental está ilustrada na Figura 1.

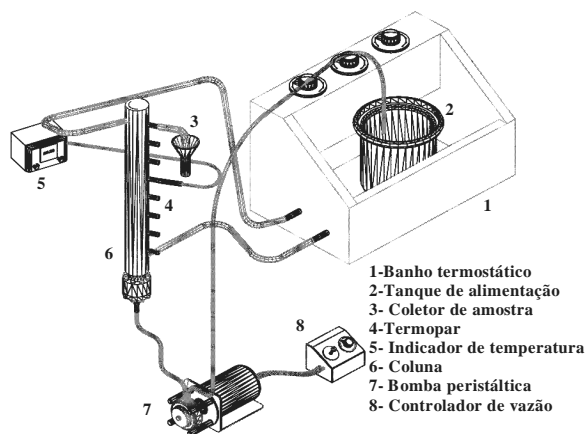


Figura 1. Módulo experimental.

Inicialmente, a coluna foi carregada com 3,8 g de alga (massa seca). Posteriormente, adicionou-se água deionizada na coluna a fim de hidratar a biomassa. Após 6h, a água de hidratação foi escoada, e a altura do leito foi fixada em 15 cm para a execução dos ensaios experimentais. Para a acomodação do leito, nova lavagem do material biossorvente foi realizada com água em fluxo contínuo por 12h.

Em seguida, a solução de níquel (em pH 3,5) foi alimentada ascendentemente à coluna previamente

inundada com água, por meio de uma bomba peristáltica na vazão de 8 mL min.<sup>-1</sup>. O banho termostático empregado garantiu a temperatura constante de 30°C das soluções de alimentação e manteve a temperatura constante na coluna, em virtude da recirculação de água no sistema.

Ao longo dos ensaios experimentais, amostras foram coletadas no topo da coluna em intervalos de tempo pré-estabelecidos, para se obter as respectivas curvas de ruptura ( $C_{out}/C_F$  versus  $t$ ). As amostras foram analisadas por espectrofotometria de absorção atômica (Varian SpectrAA-10 plus), em relação às concentrações de níquel. A coleta de amostras foi realizada até que o equilíbrio fosse alcançado no sistema, ou seja, até que a concentração de níquel na fase fluida se mantivesse constante ao longo da coluna e igual à concentração de alimentação ( $C_{out} = C_{eq} = C_F$ ).

A quantidade de níquel retida na biomassa contida na coluna foi calculada usando a Equação 1:

$$q = \frac{C_F Q}{1000 M} \int_0^t \left(1 - \frac{C_{out}}{C_F}\right) dt \quad (1)$$

em que:

$q$  é a quantidade de níquel(II) removida por grama de biossorbente ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$C$  é a concentração de níquel na saída da coluna ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$C_F$  é a concentração da solução que foi alimentada à coluna;

$Q$  é a vazão volumétrica ( $\text{mL min.}^{-1}$ );

$M$  é a massa de biossorbente em base seca (g);

$t$  é o tempo.

A partir dos dados experimentais da curva de ruptura, foi calculada a quantidade de níquel removida pelo emprego da Equação 1 e a integral desta equação foi resolvida numericamente.

O tempo de ruptura ( $t_b$ ) é definido como o tempo em que a concentração na saída da coluna atinge um valor limite – neste caso, fixou-se este valor em 2  $\text{mg L}^{-1}$  (valor limitado pela Resolução Conama n° 357/2005 para águas de rio classe II) – e o tempo de exaustão ( $t_e$ ) equivale ao tempo no qual a concentração de níquel é de 98% de  $C$  (aproximadamente 49  $\text{mg L}^{-1}$ ). Tais termos são utilizados para encontrar a zona de adsorção global ( $\Delta L$ ) conforme a Equação 2 (VOLESKY et al., 2003; VIJAYARAGHAVAN et al., 2005b).

$$\Delta L = q(t_e) - q(t_b) \quad (2)$$

O comprimento da zona de transferência de

massa ( $Z_m$ ), também chamado de altura crítica do leito, pode ser calculado a partir da curva de ruptura, conforme a Equação 3 (VOLESKY et al., 2003; VIJAYARAGHAVAN et al., 2005b).

$$Z_{TM} = L \cdot \left(1 - \frac{q(t_b)}{q(t_e)}\right) \quad (3)$$

em que:

$L$  é a altura do leito (cm).

### Regeneração da biomassa

Nos experimentos de dessorção, em coluna de leito fixo, foram avaliadas duas soluções eluentes:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M e o  $\text{MgSO}_4$  (acidificado a pH 3 com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Inicialmente, foi realizado um ciclo único de sorção-dessorção, a fim de se comparar os dois tipos de eluição: passagem direta e recirculação dos eluentes. Inicialmente, retirou-se toda a água de enxágue da coluna por meio de esgotamento. Em seguida, foram alimentadas as quatro colunas igualmente carregadas, com os eluentes em uma vazão constante de 5 mL min.<sup>-1</sup> para os dois sistemas estudados: duas foram regeneradas com o eluente ácido e duas com o eluente salino. Em intervalos de tempos pré-determinados, foram retiradas amostras da solução na saída da coluna. A quantidade de massa dessorvida de níquel ( $m_d$ ) para o sistema de passagem direta do eluente foi calculada pela Equação 4.

$$m_d = Q \int C_{OUT} dt \quad (4)$$

A integral da Equação 4 foi calculada numericamente, a partir dos dados experimentais da curva de ruptura de dessorção do níquel.

No outro sistema de eluição investigado com recirculação da solução, a fim de reduzir a quantidade de eluente utilizada, fixou-se o volume da solução eluente ( $V_F$ ) em 330 mL (correspondente à razão sólido-líquido de 12  $\text{g L}^{-1}$ ) que ficou recirculando, ou seja, na saída da coluna a solução eluente retornava ao tanque da solução de alimentação. O fluxo do eluente foi estabelecido em 2h, pois, em testes preliminares realizados, detectou-se que, a partir deste período de tempo, não foram observadas variações significativas da concentração do metal na solução eluente.

Foram retiradas amostras da solução eluente em tempos pré-determinados. Neste sistema, a massa de metal removida ( $m_d$ ) é calculada pela Equação 5.

$$m_d = V_F \cdot C_{fe} \quad (5)$$

em que:

$V_F$  é o volume da solução eluente (L);

$C_{fe}$  é a concentração de eluente no final do processo de dessorção.

Nas colunas em que se utilizou a recirculação do eluente, efetuou-se a lavagem da biomassa com água até que se verificasse que o pH da água na saída da coluna atingisse valor de, no mínimo, 3,5. Em seguida, a água presente na coluna foi retirada (por meio de esgotamento da coluna) e foi realizado novo ciclo de bioadsorção.

Esse procedimento foi repetido por dez vezes consecutivas, para que se pudesse avaliar o efeito dos dois agentes eluentes ( $H_2SO_4$  0,1 M e  $MgSO_4/H_2SO_4$ ) na dessorção de níquel da alga marinha *Sargassum filipendula* carregada, utilizando reciclo dos eluentes na dessorção.

Foi obtida a eficiência na eluição ( $E$ ), em porcentagem, dividindo a massa de metal dessorvida ( $m_d$ ) pela massa de metal carregada na biomassa no ciclo anterior de bioadsorção  $m_{ad}$  vezes 100, como apresentado na Equação 6.

$$E(\%) = \frac{m_d}{m_{ad}} \cdot 100 = \frac{m_d}{q \cdot M} \cdot 100 \quad (6)$$

A quantidade de níquel presente na alga, ao término de cada ciclo de bioadsorção (para os ciclos de 2-10), foi calculada pela Equação 7, que corresponde à Equação 1 somada à quantidade de níquel não-eluída no ciclo anterior.

$$q_n = \frac{C_F \cdot Q}{1000 \cdot M} \int_0^t \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt + E(\%)_{ciclo(n-1)} \cdot q_{n-1} \quad (7)$$

em que:

$n$  referencia o ciclo realizado (2 a 10).

No ciclo número 10, a operação da coluna foi encerrada, a biomassa foi seca e a perda de massa em porcentagem foi determinada em relação à massa utilizada no primeiro ciclo.

Análises de Carbono Orgânico Total foram realizadas nas soluções eluentes utilizadas nos ciclos 1-5, após o processo de dessorção, a fim de detectar se estava ocorrendo lixiviação do bioadsorvente.

### Tratamento dos eluentes após as etapas de dessorção

Ao final dos dez ciclos, foram gerados 3,3 L de eluente com alta concentração de níquel. Realizou-se, então, a precipitação química dos mesmos, elevando-se o pH para aproximadamente 12. Esperaram-se dois dias até que o precipitado decantasse e mediu-se a concentração do sobrenadante em espectrofotômetro de absorção atômica. O precipitado obtido para os dois eluentes foi seco a 100°C por 24h e pesado.

### Resultados e discussão

Inicialmente, foi realizado um ciclo único de sorção-dessorção a fim de comparar dois tipos de eluição: passagem direta e recirculação dos eluentes, e dois eluentes –  $H_2SO_4$  (0,1 M) e  $MgSO_4$  (3,5%, acidificado com  $H_2SO_4$  até pH 3). Os resultados obtidos para os sistemas, em que se utilizou a passagem direta e a recirculação de eluente, estão apresentados nas Figuras 2 e 3, respectivamente.

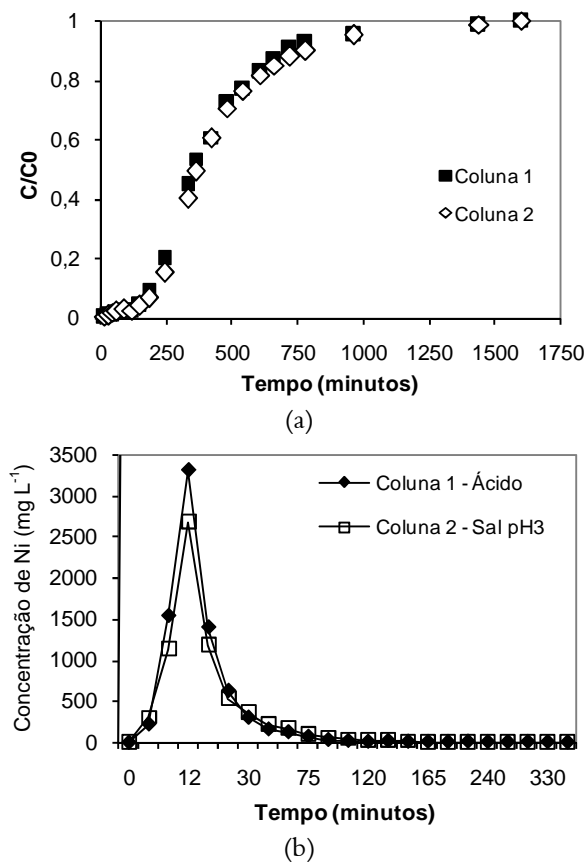
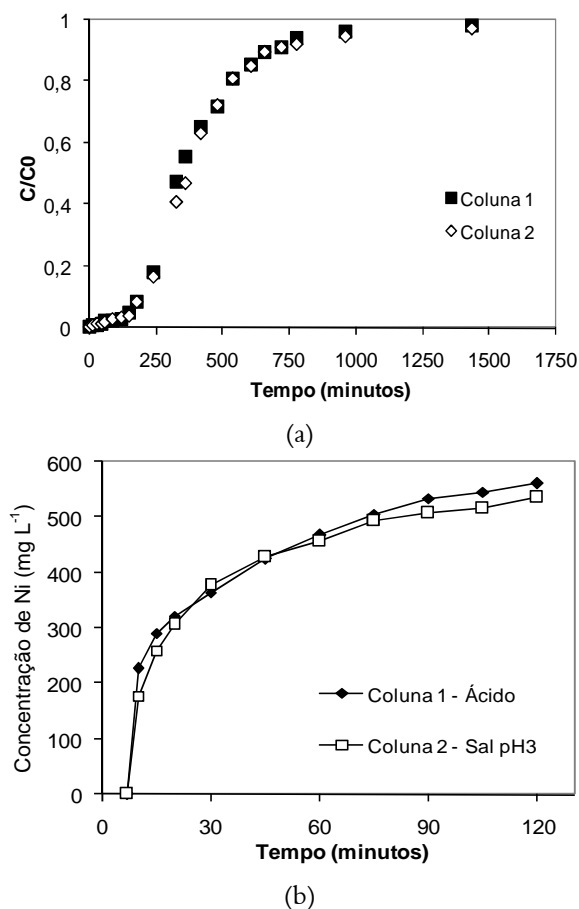


Figura 2. Curvas de ruptura de adsorção do níquel (a); e curvas de eluição (b), obtidas por meio da passagem direta de eluente.



**Figura 3.** Curvas de ruptura de adsorção do níquel (a); e curvas de eluição (b), obtidas no sistema com recirculação de eluente.

A Tabela 1 apresenta os valores de massa dessorvida de níquel e eluição (%) para os dois sistemas de eluição.

**Tabela 1.** Valores de massa dessorvida e eluição para a dessorção realizada com a passagem direta e a recirculação de eluente.

Eluente	$m_d$		E (%)	
	Passagem direta	Recirculação	Passagem direta	Recirculação
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	179,1	183,5	98,5	98,4
MgSO <sub>4</sub>	178,9	175,1	96,9	95,5

A partir da Tabela 1, pode-se verificar que a eluição de níquel da alga marinha *Sargassum filipendula* foi muito eficaz nos dois sistemas, e os valores obtidos para a massa dessorvida ( $m_d$ ) e E (%), na passagem direta e recirculação, apresentaram-se muito próximos. Esse resultado indica que a recirculação dos eluentes, por meio da coluna, é um método eficiente de regeneração da biomassa *Sargassum filipendula* carregada de níquel.

As curvas de eluição no ciclo único (Figura 2) apresentaram picos em 15 min., indicando alta velocidade de remoção de metal da biomassa.

Lodeiro et al. (2006) investigaram a dessorção do chumbo em colunas de leito fixo com recirculação do eluente HNO<sub>3</sub> (0,1 M), entretanto este tipo de sistema mostrou-se ineficiente na dessorção de chumbo da alga *Sargassum muticum*. Os autores justificaram esse resultado pelo fato do eluente em recirculação já alimentar a coluna juntamente com metal previamente eluído.

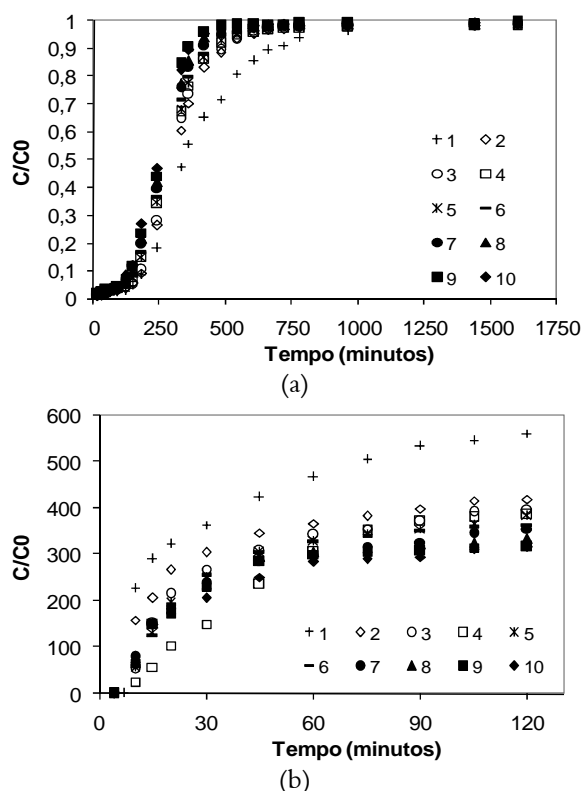
Porém, uma vez que a água de lavagem foi retirada da coluna antes de se realizar a alimentação do eluente, e considerando que a regeneração é uma etapa rápida, constatou-se que grande parte do níquel já tinha sido eluído da biomassa antes mesmo do eluente alimentado começar a sair da coluna (7 min.), ou seja, antes da solução eluente começar a alimentar a coluna com metal em sua composição.

Martins et al. (2006) realizaram a eluição de chumbo da alga marinha *Sargassum* sp. em batelada e verificaram que, para o eluente Na<sub>2</sub>EDTA na concentração de 0,1 M, a quantidade dessorvida de chumbo foi maior que 95%. No sistema em batelada, o eluente começa a apresentar metal dessorvido em sua composição desde alguns instantes, após este ser colocado em contato com a biomassa carregada; ainda assim, é possível se obter elevada capacidade de dessorção nesse tipo de sistema.

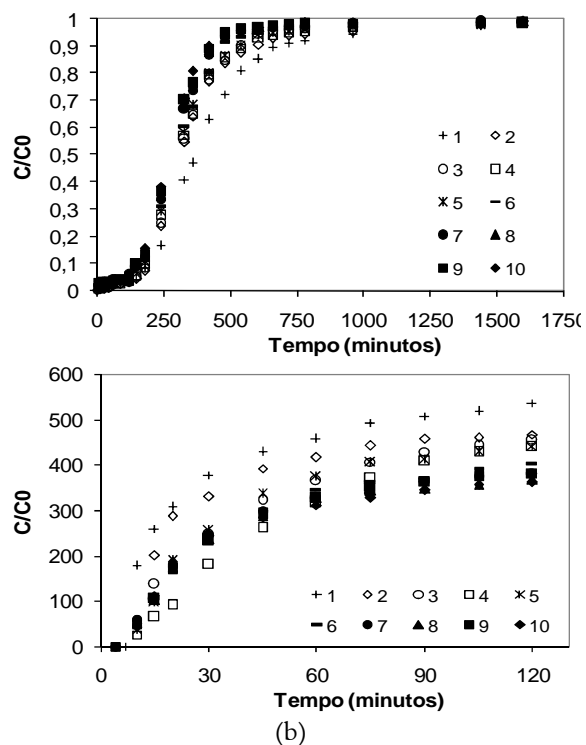
Com relação ao tempo de eluição, verifica-se que o equilíbrio foi encontrado em tempos semelhantes (2h de eluição a uma vazão de 5 mL min.<sup>-1</sup> nos dois casos). Porém, com o sistema de recirculação (330 mL), utilizou-se cerca de 50% menos eluente que no caso da passagem direta (600 mL em 2h), sem diminuição aparente na capacidade de eluição (E).

Sendo assim, a biomassa utilizada nos experimentos seguintes, compostos de dez ciclos de sorção-dessorção, foi regenerada a partir da recirculação de 330 mL de eluente em cada ciclo.

As Figuras 4 e 5 apresentam as curvas de ruptura e as curvas de eluição, nos dez ciclos de biossorção-dessorção realizados para os eluentes H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M e o MgSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, respectivamente. Pode-se verificar que as curvas obtidas no primeiro ciclo, para ambos os eluentes, apresentam inclinação menos acentuada se comparada às demais curvas, indicando maior capacidade de biossorção. Porém, após o segundo ciclo de biossorção-dessorção, verifica-se que as curvas de ruptura mostraram-se muito próximas, indicando quantidades removidas semelhantes.



**Figura 4.** Curvas de ruptura na biossorção (a); e de eluição (b) de níquel(II) nos dez ciclos de sorção-desorção, utilizando o agente eluente H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1 M)



**Figura 5.** Curvas de ruptura na biossorção (a); e de eluição (b) de níquel(II) nos dez ciclos de sorção-desorção, utilizando o agente eluente MgSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3,5% em pH 3).

Para os dez ciclos que foram realizados com a recirculação do eluente, as curvas de eluição apresentaram comportamentos parecidos, com aparente diminuição contínua na concentração final da solução eluente ao passar dos ciclos.

Os parâmetros de operação da coluna nos ciclos de sorção-desorção estão apresentados nas Tabelas 2 e 3.

**Tabela 2.** Parâmetros de ruptura e eluição para os dez ciclos de sorção-desorção, utilizando o agente eluente H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1 M).

Ciclos	C <sub>F</sub>	q <sub>b</sub>	t <sub>b</sub>	t <sub>c</sub>	Z <sub>TM</sub>	ΔL	m <sub>ad</sub>	m <sub>d</sub>	E (%)
1	54,8	49,1	2,25	23,3	11,0	35,8	188,5	183,5	98,4
2	53,7	36,9	2,07	14,8	10,0	24,2	141,6	138,6	98,9
3	53,5	35,1	1,85	13,3	10,5	24,2	134,7	130,4	97,7
4	53,8	34,9	1,58	17,1	11,1	25,2	133,8	127,5	96,3
5	53,7	34,5	1,53	14,6	11,2	24,7	132,3	126,7	96,8
6	53,4	32,3	1,40	10,0	11,2	23,4	124,0	119,6	97,5
7	53,6	31,5	1,53	11,2	10,9	22,3	120,9	117,5	98,2
8	53,4	29,9	1,38	10,0	11,2	22,0	115,0	110,1	96,7
9	53,1	28,1	1,35	7,9	11,1	20,0	107,8	104,6	98,1
10	53,3	28,2	1,00	9,8	12,3	22,8	108,4	99,5	96,3

Condições na biossorção: M = 3,8 g; Q = 8 mL min<sup>-1</sup>; concentração de ruptura: 2 mg L<sup>-1</sup>; concentração de exaustão: 0,98 C<sub>0</sub>; desorção: Vol. de eluente = 330 mL; Q = 5 mL min<sup>-1</sup>.

**Tabela 3.** Parâmetros de ruptura e eluição para os dez ciclos de sorção-desorção, utilizando o agente eluente MgSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3,5% em pH 3).

Ciclos	C <sub>F</sub>	q <sub>b</sub>	t <sub>b</sub>	t <sub>c</sub>	Z <sub>TM</sub>	ΔL	m <sub>ad</sub>	m <sub>d</sub>	E (%)
1	54,8	48,2	2,30	26,1	10,7	34,4	185,2	175,1	95,5
2	53,7	42,8	2,18	24,3	10,3	28,1	164,3	153,9	94,7
3	53,7	41,1	2,15	22,8	10,2	26,4	157,7	150,0	96,1
4	53,8	40,2	1,95	21,8	10,6	27,4	154,2	145,0	95,1
5	53,7	39,4	1,62	23,6	11,4	28,5	151,3	145,4	97,1
6	53,4	36,2	1,50	14,9	11,5	27,0	139,2	132,5	96,2
7	53,4	34,4	0,92	13,9	13,0	28,8	132,2	125,2	95,7
8	53,3	33,5	1,38	12,2	11,5	24,7	128,6	120,9	95,0
9	53,5	33,7	1,20	12,4	12,1	25,9	129,3	125,2	97,9
10	53,4	32,7	1,65	14,7	10,7	22,9	125,5	108,4	96,3

Condições na biossorção: M = 3,8 g; Q = 8 mL min<sup>-1</sup>; concentração de ruptura: 2 mg L<sup>-1</sup>; concentração de exaustão: 0,98 C<sub>0</sub>; desorção: Vol. de eluente = 330 mL; Q = 5 mL min<sup>-1</sup>.

O tempo de ruptura diminuiu ao longo dos dez ciclos de biossorção, indicando aparente diminuição no desempenho do biossorbente. Por outro lado, a zona de transferência de massa (Z<sub>TM</sub>) não apresentou nenhum comportamento definido ao passar dos ciclos, demonstrando que a zona global de adsorção permaneceu praticamente constante durante os ciclos. Diferentes comportamentos, no tempo de ruptura em contínuos ciclos de sorção-desorção por biomassa de algas marinhas, foram observados na literatura. Vijayaraghavan et al. (2005a) Vijayaraghavan et al. (2005b) e Volesky et al. (2003) verificaram que o valor de t<sub>b</sub> diminuiu do primeiro para o último ciclo, enquanto que Lodeiro et al. (2006) verificaram que t<sub>b</sub> permaneceu praticamente constante durante os ciclos realizados.

A massa total adsorvida  $\sum_{i=1}^{10} m_{ad}$  foi de 1.307 e 1.468 mg de níquel, respectivamente, nas colunas regeneradas com ácido e sal, o que corresponde a 343,9 e 386,3 (mg de Ni(II))/(g de biomassa seca),

em dez ciclos de biossorção para os eluentes. Esses valores mostram que a maior capacidade de remoção de níquel ocorreu quando se utilizou o agente salino, corrigido para pH 3, na regeneração da coluna. Uma menor perda de massa foi encontrada para esse caso.

Para produzir a quantidade utilizada nas dez etapas de dessorção, foram gastos 5,6 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado (18 M) e 236,5 g de MgSO<sub>4</sub>, o que correspondeu a um valor de R\$ 0,34 para a produção do eluente ácido e R\$ 4,00 para o eluente salino. Isso corresponde a um custo com o agente salino superior a dez vezes o do eluente ácido, além de gerar quantidade bem maior de lodo no processo subsequente de precipitação das soluções eluentes concentradas.

A maior capacidade de remoção foi obtida no primeiro ciclo; para o segundo ciclo, os valores decresceram mantendo-se muito próximos nos ciclos 2-10. A diminuição do primeiro para o segundo ciclo está, em grande parte, relacionada à maior perda de massa apresentada na primeira eluição realizada. Esta perda não foi levada em conta nos cálculos de capacidade de biossorção, uma vez que se utilizou o valor da massa seca inicial como base de cálculo para todos os ciclos. O desconhecimento da quantidade de massa que existe na coluna em cada ciclo acarreta erro no cálculo na capacidade de biossorção (q), pois ela é inversamente dependente da massa de alga presente na coluna. Uma vez que foi considerado o valor da biomassa inicial alimentada na coluna, em todos os ciclos, considerou-se a presença de um valor maior que o existente (a perda de massa diminui este valor), fazendo com que o valor da capacidade diminua erroneamente.

A Tabela 5 apresenta os valores de COT (Carbono Orgânico Total) para os ciclos 1 a 5, realizado a fim de verificar se estava ocorrendo lixiviação da biomassa. A partir desses valores, pode-se verificar que a maior perda de massa ocorre na primeira etapa de dessorção realizada. Ao final desta, foi verificado que a solução eluente apresentou cor marrom (coloração da alga marinha eluída juntamente com o níquel), enquanto que nos demais ciclos, esta coloração foi aproximando-se cada vez mais do verde translúcido (coloração da solução de níquel da alimentação).

**Tabela 5.** Valores de carbono orgânico total nas cinco primeiras eluições, dentre as dez realizadas.

Eluentes	COT nas eluições realizadas (mg L <sup>-1</sup> )				
	1	2	3	4	5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	92	12,1	5,5	3,1	3,0
MgSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	52	9,6	2,8	2,5	2,5

Ao final do décimo ciclo, verificou-se que, das 3,80 g de alga (massa seca) adicionadas em cada coluna, restaram 2,59 e 2,88 g de algas nas colunas regeneradas com ácido e sal (em pH 3), respectivamente, correspondendo a uma perda de massa de 31,84 e 24,19%. Com relação à diminuição da capacidade, observa-se que, ao final dos dez ciclos, a quantidade de metal removido pelos dois sistemas diminuiu de 49,1 e 48,2 mg g<sup>-1</sup> para 28,2 e 32,7 mg g<sup>-1</sup>, correspondendo à diminuição de 48,5 e 32,2%, para os eluentes H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1 M) e MgSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, respectivamente.

Além da elevada perda de massa, a diminuição do desempenho na dessorção pode ocorrer por uma variedade de razões: pode ser causada pela variação na química e na estrutura do biossorvente como também pela variação no fluxo e condições de transporte de massa dentro da coluna (VOLESKY et al., 2003). Contaminantes, na água e nas soluções eluentes, podem ter se acumulado na biomassa, bloqueando os sítios ativos ou, então, afetando a estabilidade das moléculas. Feng e Aldrich (2004) afirmam que a diminuição na capacidade de sorção da alga marinha está ligada à diminuição da quantidade de alginatos após a regeneração.

Em seguida, realizou-se a precipitação das soluções eluentes. Ao final dos dez ciclos, restaram 3,3 L de eluente com alta concentração de níquel. Para se efetuar o tratamento, realizou-se, inicialmente, a precipitação química que gerou cerca de 6 g de lodo no caso do eluente ácido e 18 g para o eluente salino. O sobrenadante desse processo apresentou concentração de, aproximadamente, 10 mg L<sup>-1</sup>. Uma vez que a legislação vigente (CONAMA, 2005) não permite o descarte de soluções de níquel com concentração maior que 2 mg L<sup>-1</sup>, esse sobrenadante pode ser integrado ao restante dos efluentes a ser tratado e voltar ao processo de biossorção pela alga marinha *Sargassum filipendula*. Assim, completaria o ciclo de tratamento. A alga pôde ser descartada após o processo, uma vez que a última eluição realizada apresentou elevada eficiência de remoção de níquel.

Os efluentes tratados, por sua vez, podem vir a ser reutilizados dentro do processo industrial (reciclagem interna) ou para irrigação de lavouras (uso direto), ser descartados no ambiente (reuso indireto) ou ter variados outros fins, desde que os valores mínimos de concentração para cada destino sejam atingidos. Sabendo-se que a biomassa consegue remover quantidade elevada de metal, o processo de biossorção pode ser repetido outras vezes, se necessário, até que se alcance o valor desejado de concentração final de metal.

## Conclusão

Os resultados obtidos indicaram que o processo de bio sorção pela alga marinha *Sargassum filipendula* é um método eficiente na remoção de metais pesados de soluções aquosas, uma vez que apresentou elevada capacidade de remoção de metal nos dez ciclos de sorção-dessorção realizados.

A dessorção de níquel, com recirculação do eluente, mostrou-se mais atrativa, uma vez que nesse sistema utilizou-se cerca da metade da quantidade de eluente utilizada no sistema de passagem direta, e os valores de quantidade eluída encontrados foram semelhantes.

Os eluentes  $H_2SO_4$  0,1 M e o  $MgSO_4$  (acidificado a pH 3 com  $H_2SO_4$ ) mostraram-se eficientes na dessorção de níquel da biomassa *Sargassum filipendula*, uma vez que apresentaram valores quase sempre superiores a 95% de quantidade dessorvida.

O custo com os reagentes eluentes foi pequeno, indicando que o processo de dessorção pode ser economicamente viável no processo de tratamento de efluentes sintéticos, pois facilita a operação da coluna e dispensa trocas constantes de biomassa.

O agente eluente ácido apresentou diversas vantagens em relação ao salino, tais como o custo e a quantidade de lodo gerada no final do tratamento dos eluentes. O eluente salino, por sua vez, apresentou maior remoção ao longo dos dez, ciclos de sorção/dessorção.

## Referências

CONAMA-Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama>>. Acesso em: 3 out. 2007.

FENG, D.; ALDRICH, C. Adsorption of heavy metals by biomaterials derived from the marine alga *Ecklonia maxima*. **Hydrometallurgy**, v. 73, n. 1-2, p. 1-10, 2004.

LODEIRO, P.; HERRERO, R.; SASTRE DE VICENTE, M. E. Batch desorption studies and multiple sorption-regeneration cycles in a fixed-bed column for Cd(II) elimination by protonated *Sargassum muticum*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 3, p. 1649-1655, 2006.

MARTINS, B. L.; CRUZ, C. V.; LUNA, A. S.; HENRIQUES, C. A. Sorption and desorption of  $Pb^{2+}$  ions by dead *Sargassum* sp. Biomass. **Biochemical Engineering Journal**, v. 27, n. 3, p. 310-314, 2006.

SUHASINIA, I. P.; SRIRAM, G.; ABOLEKAR, S. R.; SURESHKUMAR, G. K. Biosorptive removal and recovery of cobalt from aqueous systems. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 3, p. 239-247, 1999.

VIJAYARAGHAVAN, K. K.; JEGAN, J.; PALANIVELU, K.; VELAN, M. Batch and column removal of copper from aqueous solution using a brown marine alga *Turbinaria ornata*. **Chemical Engineering Journal**, v. 106, n. 2, p. 177-184, 2005a.

VIJAYARAGHAVAN, K.; JEGAN, J.; PALANIVELU, K.; VELAN, M. Biosorption of cobalt(II) and nickel (II) by seaweeds: batch and column studies. **Separation and Purification Technology**, v. 44, n. 1, p. 53-59, 2005b.

VIJAYARAGHAVAN, K.; PRABU, D. Potential of *Sargassum wightii* for copper(II) removal from aqueous solutions: Application of different mathematical models to batch and continuous biosorption data. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 1, p. 558-564, 2006.

VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. **Hydrometallurgy**, v. 59, n. 2, p. 203-216, 2001.

VOLESKY, B.; WEBER, J.; PARK, J. M. Continuous-flow metal biosorption in a regenerable *Sargassum* column. **Water Research**, v. 37, n. 2, p. 297-306, 2003.

ZHAO, M.; DUNCAN, J. R.; Van HILLE, R. P. Removal and recovery of zinc from solution and electroplating effluent using *Azolla filiculoides*. **Water Research**, v. 33, n. 6, p. 1516-1522, 1999.

Received on February 13, 2008.

Accepted on July 16, 2008.

License information: This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.